

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018853

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-94669
Filing date: 29 March 2004 (29.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 2 9 日
Date of Application:

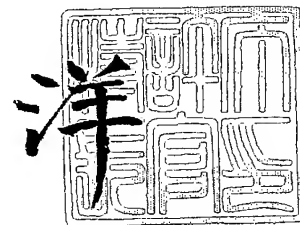
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 9 4 6 6 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 9 4 6 6 9]

出 願 人 帝 人 コードレ株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 1 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 2 3 2 8 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37186
【提出日】 平成16年 3月29日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D06N 3/14
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県三原市円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式
 会社 三原製造所内
 【氏名】 菊池 正芳
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県三原市円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式
 会社 三原製造所内
 【氏名】 小野 均
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県三原市円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式
 会社 三原製造所内
 【氏名】 前田 諭志
【発明者】
 【住所又は居所】 広島県三原市円一町 1 丁目 1 番 1 号 帝人テクノプロダクツ株式
 会社 三原製造所内
 【氏名】 大川 信夫
【特許出願人】
 【識別番号】 303000545
 【氏名又は名称】 帝人コードレ株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0300313

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

繊維質基材上のいずれか一方の表面に、あらかじめ固形分濃度 20～60 重量%の水系高分子弾性体を主とする処理液を塗布し、水系高分子弾性体が該表面より 15～50 μm の範囲の沈みこみ量になるように浸透させ、乾燥し、次いで塗布した該表面に水系接着剤を介して弾性体フィルムを接着することを特徴とする皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 2】

繊維質基材への水系高分子弾性体の乾燥後の固形分付着量が 15～60 g/m^2 である請求項 1 記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 3】

処理液が、シリコン化合物を水系高分子弾性体の固形分重量に対して 0.5～8 重量%含む請求項 1 または 2 記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 4】

水系接着剤が熱膨張マイクロカプセル粒子を接着剤固形分に対して 1～20 重量%含む請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 5】

繊維質基材が、繊維集合体と高分子弾性体からなる複合体である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の皮革様シート状物の製造方法。

【請求項 6】

処理液中の高分子弾性体がポリウレタン樹脂である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の皮革様シート状物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】皮革様シート状物の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、皮革様シート状物の製造方法に関し、さらに詳しくは繊維質基材とフィルム層とを接着剤によって接着してなる耐摩耗に優れた銀付調の人工皮革に最適な皮革様シート状物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

表面に高分子弾性体を有する銀付調の皮革様シート状物は、人工皮革あるいは合成皮革として、靴、ボール、鞆、家具・車両用表皮、衣料などの広い用途に使用されているが、近年各用途において柔軟性を維持しつつ耐摩耗性に優れたものが求められてきている。そして皮革様シート状物の製造方法の中では、繊維質基材上にフィルム層をラミネートして得られる皮革様シート状物が比較的フィルム層が厚く、耐摩耗性に優れているといわれている。

【0003】

このようなラミネート法による皮革様シート状物の耐摩耗性をさらに向上させる手法としては、例えば特許文献1にはフィルム層がシリコン変性ポリウレタンにより形成された合成皮革が、特許文献2にはフィルム層がポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂で接着層が非架橋型ポリウレタン樹脂からなる皮革様シートが提案されている。

【0004】

だがこれらのものはフィルム層の摩擦係数を下げ耐摩耗性を一見下げるものの、フィルム層と接着層との接着力は低下する傾向にあり、剥離がおきやすくなるという問題があった。また、接着剤が溶剤系であり、繊維質基材中に接着剤を構成する高分子弾性体やその溶剤が侵入しやすく、皮革様シート状物が硬くなるという問題もあった。

【0005】

また、耐摩耗性を向上させるために、表面に存在する高分子弾性体の厚さを大きくした場合、繊維質基材の有する柔軟性や風合いが消滅し、表面の硬い人工皮革となってしまうという問題があった。特に基材の表面に繊維が多く存在する場合には、基材とフィルム層との間の接着剤によって繊維が固着され、風合いの低下が顕著であった。

【0006】

【特許文献1】特開平9-31862号公報

【特許文献2】特開2000-248472号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記従来技術を背景になされたもので、その目的はシート状物の耐摩耗性を向上させながら剥離強力に優れ、同時に柔軟性や屈曲性などの風合いに優れた皮革様シート状物の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の皮革様シート状物の製造方法は、繊維質基材上のいずれか一方の表面に、あらかじめ固形分濃度20～60重量%の水系高分子弾性体を主とする処理液を塗布し、水系高分子弾性体が該表面より15～50 μ mの範囲の沈みこみ量になるように浸透させ、乾燥し、次いで塗布した該表面に水系接着剤を介して弾性体フィルムを接着することを特徴とする。

【0009】

さらには、繊維質基材への水系高分子弾性体の乾燥後の固形分付着量が15～60g/m²であることや、処理液が、シリコン化合物を水系高分子弾性体の固形分重量に対し

て0.5～8重量%含むことが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の製造方法によれば、シート状物の耐摩耗性を向上させながら剥離強力に優れ、同時に柔軟性や屈曲性などの風合いに優れた皮革様シート状物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、繊維質基材上のいずれか一方の表面に、あらかじめ水系高分子弾性体を主とする処理液を塗布し、浸透させた後に乾燥し、次いで塗布した該表面に水系接着剤を介して弾性体フィルムを接着する、いわゆるラミネート法によるシート状物の製造方法である。さらには、あらかじめ塗布する処理液の固形分濃度が20～60重量%であり、その処理液の塗布後に水系高分子弾性体が浸透する沈みこみ範囲が該表面より15～50 μ mであることを必須とする製造方法である。

【0012】

本発明で用いられる繊維質基材としては、従来公知の人工皮革や合成皮革として用いられているものならば特に制限はないが、好ましくは繊維質基材が繊維集合体のみからなるものではなく、繊維集合体と高分子弾性体からなる複合体であることが好ましい。

【0013】

ここで、繊維質基材を構成する繊維集合体としては、織物、編物、不織布等のいずれでも良いが、風合いの点からは不織布であることが好ましい。また、これら繊維集合体を構成する繊維としては、例えばナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー610、ナイロンー11、ナイロンー12等のポリアミド繊維、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びこれらを主成分とする共重合ポリエステル等のポリエステル繊維、あるいはこれらの数種の混合繊維等があげられる。中でもポリエチレンテレフタレートあるいはナイロンー6が生産安定性、コスト等の面から好ましく、特にポリエステルとナイロンからなる剥離分割型複合繊維であることが好ましい。

【0014】

また、繊維の繊度としては、2 d t e x 以下が好ましく使用でき、さらには2～0.001 d t e x の範囲が工業的にも好ましい。2 d t e x を超える繊度の繊維の場合、繊維質基材の風合いが硬くなり、最終的に皮革様シート状物も硬くなり傾向にある。これらの繊維は、従来公知の紡糸方法で得ることができ、さらに風合いを向上させるためには、例えば混合紡糸繊維、海島紡糸繊維、剥離分割繊維などの細繊度が得られる製造方法を用いることが好ましい。

【0015】

さらに繊維集合体の見掛け密度としては0.25～0.35 g / c m ³ の範囲が好ましい。密度が低い場合には、繊維をニードルパンチなどで絡合させた後、収縮させることが好ましい。このときの収縮率は元の面積より20～50%収縮させることが適当である。また、その表面を平滑にするために、不織布表面を鏡面の金属ロールでニップすることも好ましい。

【0016】

また、本発明の繊維質基材は好ましくは、上記繊維集合体と高分子弾性体とを複合したものである。このような繊維質基材は、例えば繊維集合体に高分子弾性体の溶液、あるいは分散液を含浸、乾燥することによって得られる含浸複合体である。ここで含浸に用いられる高分子弾性体としては、例えばSBR、NBR、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、アクリル酸エステル等があげられるが、風合い、強度の面からポリウレタンであることが好ましい。高分子弾性体を繊維集合体と複合化する方法としては、高分子弾性体を溶剤で溶解させた溶液、あるいは高分子弾性体を分散媒で分散させた分散液を繊維集合体に含浸させ、溶剤あるいは分散媒を抽出、あるいは蒸発させ、除去する方法が一般的で

ある。中でも高分子弾性体の水分散液を使用する方法が作業環境などの面で好ましい。他の方法としては、高分子弾性体の熱溶融物を繊維構造体に含浸させる方法、高分子弾性体の原料、あるいは未反応中間物を含浸させた後高分子弾性体として形成させる方法等があげられる。本発明で用いられる繊維質基材の表面は、風合い確保の観点からも高分子弾性体の膜が形成されず、繊維が表面に露出していることが好ましい。例えばそのような表面は、高分子弾性体の溶液、あるいは分散液、あるいは液状物を繊維集合体に含浸させ、乾燥、あるいは凝固する前に、表面に存在する高分子弾性体液をかき取ることにより得ることができる。

【0017】

皮革様シート状物としての風合いと物性のバランスから、繊維質基材の厚さとしては0.5～2.0mmの範囲であることが好ましい。また、繊維質基材が繊維集合体と高分子弾性体との複合体である場合には、その繊維／弾性体の比R/Fは10～40%であることが好ましい。

【0018】

本発明では、このような繊維質基材上の表面に、あらかじめ水系の高分子弾性体を主とする処理液を塗布し、浸透させ、繊維質基材の表面部分において、繊維に対する高分子弾性体の存在比率を高めることに特徴がある。この水系の高分子弾性体としては、水分散液や水溶液として存在するものであり、例えばSBR、NBR、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、アクリル酸エステル等があげられる。本処理液は水系であるために、例え繊維質基材が繊維集合体と高分子弾性体とからなる複合体である場合でも、その含浸高分子弾性体が再溶解することなく、風合いを悪化させずに繊維に対する高分子弾性体の存在比率を向上させることができる。また、高分子弾性体が有機溶剤で溶解された有機溶剤溶液タイプではなく、水系であるために、繊維質基材への処理液の浸透厚さの制御が容易であり、風合いを均一に保つことができる。

【0019】

処理液として用いられる高分子弾性体の分散液、あるいは水溶液の濃度は、20～65重量%であることが必要であり、さらには40～60重量%であることが好ましい。該濃度が20重量%に満たない場合は、十分に繊維質基材表面の高分子弾性体の存在比率を高めることができず、耐摩耗性が向上しない。また、該濃度が60%を超えた場合は、得られる人工皮革の風合い、特に表面の風合いが硬くなり好ましくない。粘度としては1000～2万mPa・sの範囲であることが好ましい。

【0020】

高分子弾性体を繊維質基材上のいずれか一方の表面に塗布する方法としては特に制限は無いが、例えば基材上に存在する処理液をクリアランスを定めたナイフによってかきとるナイフコーティング法を採用すればよい。このとき高分子弾性体の付着量は、乾燥後の固形分重量に換算して、15～60g/m²であることが好ましい。塗布、浸透した高分子弾性体の量が60g/m²を超える場合には、風合いが硬くなったり、高分子弾性体の量が多いために浸透を深くする必要があり、結果的に繊維質基材の表面部分における高分子弾性体の存在密度が小さくなり、最終的に得られるシート状物は耐摩耗性が低下する傾向にある。また、浸透した高分子弾性体の量が15g/m²に満たない場合も繊維集合体、あるいは複合構造体表面部分の高分子弾性体の絶対量が少なく、耐摩耗性が低下する傾向にある。

【0021】

このように塗布された高分子弾性体は、処理液の粘度、界面活性剤の添加量調整による表面張力の調整、コーティング時の支持ロールとナイフの間隙などにより、繊維質基材中に浸透させる。支持ロールとナイフの間隙としては繊維質基材厚さのマイナス20μm～プラス200μmの範囲であることが好ましい。間隙を減少させすぎた場合、樹脂の表面塗布量が少なくなるばかりか、逆に樹脂の浸透が深くなりすぎる傾向にある。その場合、表面の樹脂が無くなり、繊維の毛羽が表面に出てきて得られる皮革様シート状物の表面平滑性が低下する傾向になる。逆に間隙が大き過ぎる場合、表面全体に高分子弾性体からな

るコート層が形成され弾性体フィルム層との接着性などが低下する傾向にある。高分子弾性体を浸透させた後の繊維質基材の表面は、繊維と高分子弾性体が混在した状態であることが好ましい。

【0022】

処理液の高分子弾性体の浸透深さとしては、繊維質基材の表面から $15\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ の範囲であることが必要である。浸透された高分子弾性体の浸透深さが $50\mu\text{m}$ を超えた場合には、繊維集合体、あるいは複合構造体表面部分の高分子弾性体の存在密度が小さくなり本発明の耐磨耗性を得ることが出来ない。また、浸透された高分子弾性体の深さも $15\mu\text{m}$ に達しない場合も繊維集合体、あるいは複合構造体表面部分の高分子弾性体の絶対量が少なく、本発明の耐磨耗性を得ることが出来ない。

【0023】

さらに水系の高分子弾性体の処理液中にはシリコン化合物を添加混合することが好ましく、さらなる柔軟性の向上や耐磨耗性の向上を図ることが出来る。シリコン化合物としては、ジメチルシリコンオイル、高分子ジメチルシリコン、アミノ変性シリコンオイル、高分子アミノ変性シリコン、反応性H-シリコン、あるいはこれらの変性化合物などがある。中でも反応性H-シリコンが本発明の柔軟化、耐磨耗性向上の効果が大きく好ましい。この理由は、高分子弾性体の水分散液、あるいは水溶液が繊維集合体、あるいは複合構造体表面にコーティングされ、分散媒である水が乾燥される際にオイル状であるH-シリコンが高分子弾性体の固化と共に表面にはじき出され、その後反応して固化し、これらが繊維質基材中の繊維の高分子弾性体による接着拘束を防ぐためと考えられる。すなわち、繊維質基材の表面層に存在する繊維間の高分子弾性体の表面には固化されたシリコン膜が形成されているため、後に述べるラミネート時の水系接着剤と繊維との摩擦係数が低下し、繊維の自由度が高まり柔軟性が得られると共に耐磨耗性が向上すると考えられる。

【0024】

これらのシリコン化合物は、乳化剤により水分散液、あるいは水溶液として該処理液に混合されて使用される。シリコン化合物は一般的には、極性有機溶剤には溶解せず非極性有機溶剤に溶解するため、本発明の水分散型、あるいは水溶型である水系の処理液中には問題なく溶解する。

【0025】

このとき高分子弾性体と該シリコン化合物の混合割合は、重量比で高分子弾性体：該シリコン化合物＝ $99.5 : 0.5 \sim 93 : 7$ であることが好ましい。該シリコン化合物の混合割合が7を超えると接着層の強度低下による接着強度の低下、耐屈曲性の低下を引き起こす傾向にある。さらに好ましい混合割合は、高分子弾性体：該シリコン化合物＝ $99 : 1 \sim 96 : 4$ の範囲である。

【0026】

水系の高分子弾性体の処理液は繊維質基材の表面に浸透させられた後、乾燥される。この際、処理液がシリコン化合物を含む場合には、高分子弾性体はその繊維間に浸透するので本発明のシリコン化合物が有効に作用し、柔軟化効果と耐磨耗性向上効果を発揮する。高分子弾性体が繊維間に浸透する際、高分子弾性体の表面に排出されたシリコン化合物が離型効果により高分子弾性体が繊維を接着することを妨げ、繊維の自由度を保ったまま固化するため柔軟化効果が発現するものと考えられる。また、得られた人工皮革の表面が摩耗された場合、高分子弾性体の表面に存在するシリコン化合物が滑性効果を有するため耐摩耗が大幅に向上する。

【0027】

本発明の製造方法においては、このようにあらかじめ高分子弾性体の処理液を繊維質基材の表面に浸透されることが重要である。高分子弾性体が浸透することによって、繊維質基材の表面に繊維と高分子弾性体から構成された平滑な面が形成されるのである。本発明ではこのような構成をとることにより、繊維質基材の表面には、繊維と処理液の高分子弾性体と、フィルム層をラミネートする際の接着剤の三成分からなる層、あるいは繊維質基

材が繊維集合体と含浸された高分子弾性体からなる場合にはその含浸された高分子弾性体に加わった四成分からなる層が形成され、各成分の間に微小な空隙が発生することにより、風合いと耐磨耗性、接着性に優れたシート状物を得ることができるのであると考えられる。

【0028】

本発明で用いられるラミネート用の高分子弾性体フィルムは、例えば離型紙上に高分子弾性体を塗布することによって形成される。フィルムに用いられる高分子弾性体としては、例えばSBR、NBR、ポリウレタン、ポリエステルエラストマー、アクリル酸エステル等があげられるが、性能的にはポリウレタンが好ましく、さらには無黄変タイプのポリウレタンが好ましい。

【0029】

離型紙上で高分子弾性体フィルムを形成させる方法としては、例えば高分子弾性体を溶剤に溶解させた溶液、あるいは高分子弾性体を分散媒に分散させた分散液を離型上にコーティングし、溶剤あるいは分散媒を蒸発させる方法が採用される。中でも高分子弾性体の水分散液を用いる方法が作業環境等の面で好ましい。

【0030】

高分子弾性体の膜の厚さは、繊維質基材の人工皮革基体の厚さとのバランスで風合いに適した厚さに決定すべきであるが、 $10\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ であることが好ましい。厚さが薄すぎる場合には、皮革様シート状物の耐黄変色性、耐加水分解性、接着性等の性能が低下する傾向にある。また、厚過ぎる場合には、表面が硬くなり、シート状物の風合いが低下する傾向にある。

【0031】

本発明の製造方法では、繊維質基材上に処理液を塗布した表面に、水系接着剤を介して弾性体フィルムを接着する。たとえば、離型紙上に形成された高分子弾性体フィルム上に接着剤を塗布し張り合わせることで接着することができる。このとき本発明で用いられる接着剤は、水分散型、あるいは水溶型の接着剤である。従来の人工皮革の製法では、有機溶剤で溶解された有機溶剤溶液タイプを使用することが一般的であるが、この方法では繊維集合体と接着させる場合に有機溶剤が含まれているため、高分子弾性体の良溶剤でもあるため高分子弾性体を膨潤あるいは溶解して再接着し、本来のシート状物の風合いを損ねてしまうことがある。本発明では、接着の際の有機溶剤による風合いへの悪影響を小さくするために接着剤が水分散型、あるいは水溶型であることが必須条件となる。

【0032】

本発明の接着剤は、水分散型あるいは水溶型であるため、得られる接着層も水に対して膨潤、あるいは溶解し易い傾向に有り、これを解決するためには該接着剤は架橋反応タイプ、いわゆる2液タイプの接着剤であることが好ましい。接着剤としては、ウレタン系、オレフィン系等があるが耐磨耗性、柔軟性の面からウレタン系が好ましい。架橋剤としては、メラミン系、ポリイソシアネート系、エポキシ系等があげられるが、中でも作業環境面、柔軟性等の面でポリイソシアネート系が好ましい。このような接着剤の塗布量は溶液目付けで $50\sim 250\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。

【0033】

また、接着剤液の中に熱膨張マイクロカプセル粒子を添加混合することにより接着剤層が多孔化され、人工皮革となった場合の表面のソフト性、厚さ増加による耐磨耗性が増すことができる。接着剤に含まれる熱膨張性するマイクロカプセルとしては、 80°C 以上の温度で熱膨張が起こるものであることが好ましい。さらにより具体的には、例えば塩化ビニリデン、アクリロニトリルなどの共重合物の殻壁でマイクロカプセル化したものなどのカプセルが挙げられ、径としては $10\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。また、熱膨張開始温度は $80^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ であることが好ましい。熱膨張するマイクロカプセルの含有量は、接着剤の固形分重量に対して $0.5\sim 10\text{wt}\%$ であることが好ましく、さらには $1\sim 5\text{wt}\%$ であることが好ましい。

【0034】

本発明の皮革様シート状物の製造方法は、より具体的には例えば離型紙上に高分子弾性体フィルムを形成し、その上に水系の水分散型、あるいは水溶型の接着剤を塗布、次いで任意の乾燥後、あらかじめ高分子弾性体の処理液が表面に浸透された繊維質基材を重ねて任意の圧力の下で接着させる方法である。さらには温度100～130℃の金属加熱シリンダーで熱接着を行うことが好ましい。その後、十分に接着剤の反応させた後、離型紙から繊維質基材を剥ぎ取ることにより、皮革様シート状物が得られる。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明する。

なお、実施例における各項目は次の方法で測定した。

【0036】

(1) 耐摩耗性

ASTM D-3886法に準じ、サンドペーパーとして、HANDY ROLL P 320 J (NORTON社製)を使用し、摩耗部位の繊維層が露出した大きさが直径10 mmに到達する回数とした。

【0037】

(2) 剥離強力

JIS K6301法に準じ、引張速度50 mm/分で100 mm剥離させた時の20 mm毎のミニマム値5点の平均値をN/cmで表し剥離強力とした。

【0038】

(3) 柔軟性

柔軟度試験片25 mm×90 mmを準備し、長手方向の下部の20 mmを保持具で垂直方向に保持し、保持具より20 mmの高さの位置にあるUゲージの測定部に試験片のもう一方の片端の先端から20 mmの位置の中央部があたるように、試験片を曲げながら保持具をスライドさせて固定し、固定してから5分後の応力を記録計より読み取り、幅1 cm当たりの応力に換算して柔軟度とした。単位はg/cmで表す。

【0039】

(4) 耐屈曲性

JIS K6545法、JIS K6505法に準じたテストを行い、表面に亀裂の入った回数で表し耐屈曲性とした。

【0040】

【実施例1】

(繊維質基材の作成)

120℃で乾燥したナイロン-6 (m-クレゾール中の極限粘度1.1)をエクストルーダーに供給し熔融した。別途160℃で乾燥したポリエチレンテレフタレート (o-クロロフェノール中の極限粘度0.64)を、前述とは別個のエクストルーダーにて熔融した。

【0041】

引き続き、ナイロン-6混合体熔融流は導管ポリマー温度250℃で、ポリエチレンテレフタレート熔融流は300℃で、275℃に保温されたスピニングブロックへ導入し、中空形成吐出孔を格子状配列で有する矩形の紡糸口金を用いて両重合体熔融流を合流させ複合し2 g/分・孔の量で吐出し、空気圧力0.35 MPa (吐出量と複合繊維繊度から換算した紡速で約4860 m/分)にて高速牽引した。

【0042】

牽引された複合繊維は、-30 kVで高電圧印加処理し、空気流とともに分散板に衝突させ、開繊し、16分割の多層貼合せ型断面をもつ剥離分割型複合繊維からなるウェブとしてネットコンベアー上に幅1 mで補集した。

【0043】

得られたウェブは100℃に加熱された上下一対のエンボスカレンダーロールに通し、ニードルパンチにて交絡処理を施した後、水に浸漬し、軽くマングルで絞った後シート状

物打撃式揉み機にて剥離分割処理を行い目付 210 g/m^2 の極細繊維不織布を得た。次いでこの不織布を 70°C の温水中で収縮させ収縮前の面積に対し 60% の面積のものを得た。

【0044】

得られた繊維集合体の目付は 350 g/m^2 、厚さは 1.0 mm であり、柔軟度は 0.25 g/cm であった。なお分繊後の各繊維の単繊度は 0.15 d t e x であった。

【0045】

上記の繊維集合体に、 10 重量%のポリウレタン（大日本インキ化学工業（株）製；クリスボンTF50P）ージメチルホルムアミド（以下、DMFと記す）溶液を含浸させた後、繊維集合体表面の余分な溶液をかきとり水中に浸漬してポリウレタンを凝固させDMFを十分に洗浄除去した後 120°C で乾燥して繊維と高分子弾性体からなる繊維質基材1を得た。

【0046】

得られた繊維質基材1の表面は繊維とポリウレタンが混在するものであり、目付は 455 g/m^2 、厚さは 1.0 mm 、柔軟度 0.82 g/cm であった。

【0047】

（皮革様シート状物1の作成）

得られた繊維質基材の表面に、高分子弾性体Cとして水分散型ポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランA441、 45% 濃度） 100 部にHシリコン水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコン コンクV） 2 部、触媒（大日本インキ化学工業（株）製ディックシリコン、キャタリストSC30） 2 部、着色剤（大日本インキ化学工業（株）製ダイラックブラックHS9530） 5 部、架橋剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターC-50） 6 部、および増粘剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランアシスターT1）を混合して粘度を $5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ に調整した調合液を直径 15 mm のコーティングバーで基材厚さと同じ 1.0 mm の間隙でコートした。次いで、温度 90°C で 2 分間、温度 110°C で 1 分間乾燥した。得られた繊維質基材への水系の高分子弾性体（ポリウレタン）を主とする処理液の乾燥後の固形分付着量は 42 g/m^2 であり、顕微鏡による高分子弾性体であるポリウレタンの表面からの浸透深さは $32 \mu\text{m}$ であった。

【0048】

次いで、離型紙（リンテック社製R53）上に、ポリウレタンの 33% 水分散液（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランWLS201） 100 部に増粘剤（ハイドランアシスターT1）、および着色剤（ダイラックブラックHS9530） 5 部を攪拌しながら添加し粘度を $8000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ に調整した調合液を目付け 90 g/m^2 でコートし、温度 70°C で 2 分間、 110°C で 2 分間乾燥して高分子弾性体フィルムを形成した。さらにその表面に、水分散型ポリウレタン系接着剤（大日本インキ化学工業（株）製ハイドランA441、 45% 濃度） 100 部に着色剤（ダイラックブラックHS9530） 5 部、熱膨張マイクロカプセル（松本油脂製薬（株）製マツモトマイクロスフェアF-50） 1.5 部、および増粘剤（ハイドランアシスターT1）を混合して粘度を $5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ に調整した調合液を目付け 150 g/m^2 でコートした。次いで、温度 90°C で 2 分乾燥後、繊維集合体と高分子弾性体からなる繊維質基材1を重ね合わせ、温度 110°C の加熱シリンダー表面上で 0.6 mm の間隙のロールに通過させ圧着した。その後、温度 60°C の雰囲気下で 2 日間放置した後、離型紙を剥ぎ取り皮革様シート状物1を得た。得られた皮革様シート状物1は、柔軟度 0.55 g/cm 、かつ表面がソフトであり、また耐摩耗性は 1600 回、耐屈曲性は 20 万回以上、剥離強力は 41 N/cm であった。

【0049】

〔実施例2〕

実施例1で得られた繊維質基材1の表面に処理する水系の高分子弾性体を主とする処理液の乾燥後の固形分付着量を 34 g/m^2 とする以外は、実施例1の同様の操作で皮革様シート状物2を作成した。この場合の顕微鏡による高分子弾性体であるポリウレタンの表

面からの浸透深さは $25\ \mu\text{m}$ であった。

【0050】

得られた皮革様シート状物 2 は、柔軟度 $0.90\ \text{g/cm}$ 、かつ表面がソフトであり、また耐摩耗性は 2100 回、耐屈曲性は 20 万回以上、剥離強力は $44\ \text{N/cm}$ であった。

【0051】

[比較例 1]

実施例 1 で得られた繊維質基材 1 の表面への、水系の高分子弾性体を主とする処理液による表面処理を行わない以外は、実施例 1 と同様の操作でシート状物 3 を作成した。

【0052】

得られたシート状物 3 は、柔軟度 $1.50\ \text{g/cm}$ 、耐摩耗性は 390 回、耐屈曲性は 7 万回、剥離強力は $7\ \text{N/cm}$ であり、紙のように折れるものであり風合いも硬く、本発明の目的としている各物性は得ることが出来ず、人工皮革としては不適なものであった。また顕微鏡での断面の観察では、ラミネートに用いた接着剤が繊維集合体の表面から内部に深く浸透していた。

【0053】

[比較例 2]

実施例 1 で得られた繊維質基材 1 の表面に、実施例 1 で用いた水系の高分子弾性体を主とする処理液を、厚さ $0.3\ \text{mm}$ のドクターナイフで繊維集合体厚さの 80% の間隙 $0.8\ \text{mm}$ でコートした。次いで、温度 90°C で 2 分間、温度 110°C で 1 分間乾燥した。得られた繊維質基材へのポリウレタン付着量は $18\ \text{g/m}^2$ であり、顕微鏡による高分子弾性体の基材表面からの浸透深さは $86\ \mu\text{m}$ であった。次いで実施例 1 と同様の操作でシート状物 4 を作成した。

【0054】

得られたシート状物 4 は、柔軟度 $1.70\ \text{g/cm}$ 、耐摩耗性は 460 回、耐屈曲性は 6 万回、剥離強力は $11\ \text{N/cm}$ であり、紙のように折れるものであり風合いも硬く、本発明の目的としている各物性は得ることが出来ず人工皮革としては不適なものであった。顕微鏡での断面の観察では接着剤が繊維集合体の表面から内部に深く浸透していた。

【表 1】

	水系処理液 付着量 (g/m^2)	水系処理液 浸透深さ (μm)	耐摩耗性 (回)	柔軟度 (g/cm)	耐屈曲性 (回)	剥離強力 (N/cm)
実施例 1	42	32	1600	0.55	200000 以上	41
実施例 2	34	25	2100	0.90	200000 以上	44
比較例 1	0	0	390	1.50	70000	7
比較例 2	18	86	460	1.70	60000	11

【産業上の利用可能性】

【0055】

本発明の皮革様シート状物は、耐摩耗性を向上させながら剥離強力に優れ、同時に柔軟性や屈曲性などの風合いに優れているため、スポーツシューズ、婦人・紳士靴などの靴用途、競技用各種ボール用途、家具・車輛、内装材、インテリア材などの産業資材用途、手帳・ノート等の装丁用途、衣料用途などの用途に好ましく用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シート状物の耐摩耗性を向上させながら剥離強力に優れ、同時に柔軟性や屈曲性などの風合いに優れた皮革様シート状物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 繊維質基材上のいずれか一方の表面に、あらかじめ固形分濃度 2 0 ～ 6 0 重量 % の水系高分子弾性体を主とする処理液を塗布し、水系高分子弾性体が該表面より 1 5 ～ 5 0 μ m の範囲の沈みこみ量になるように浸透させ、乾燥し、次いで塗布した該表面に水系接着剤を介して弾性体フィルムを接着することを特徴とする。さらには、繊維質基材への水系高分子弾性体の乾燥後の固形分付着量が 1 5 ～ 6 0 g / m² であることや、処理液が、シリコン化合物を水系高分子弾性体の固形分重量に対して 0 . 5 ～ 8 重量 % 含むことが好ましい。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 9 4 6 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 0 0 5 4 5]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 2 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

島根県大田市長久町長久イ 4 4 6 番地

氏 名

帝人コードレ株式会社